

⑤

Int. Cl. 2:

C 27-18

①⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 2437 1 A1

Offenlegungsschrift 24 37 161

⑪

⑫

⑬

⑭

Aktenzeichen:

P 24 37 161.7

Anmeldetag:

1. 8. 74

Offenlegungstag:

13. 2. 75

③⑩

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

1. 8. 73 USA 384502

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zum Behandeln von fluorierten Polymeren

⑦①

Anmelder:

E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del. (V.St.A.)

⑦④

Vertreter:

Abitz, W., Dr.-Ing.; Morf, D., Dr.; Brauns, H.-A., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.;
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦②

Erfinder:

Grot, Walther Gustav, Chadds Ford, Pa. (V.St.A.)

Patentanwälte
Dr. Ing. Walter Abitz
Dr. Dieter F. Morf
Dr. Hans-A. Brauns
8 München 86, Pienzenauerstr. 28

2437161

1. August 1974
AD-4715

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
10th and Market Streets, Wilmington, Delaware 19898, V.St.A.

Verfahren zum Behandeln von fluorierten Polymeren

Die vorliegende Erfindung betrifft die Behandlung von fluorierten Polymeren, die seitenständige Ketten in Form von $-\text{SO}_3\text{H}$, eines Salzes davon oder eines Salzes von $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ enthalten. Diese Polymeren können durch Hitzeanwendung praktisch nicht bearbeitet oder weiterverarbeitet werden.

Fluorierte Polymere mit seitenständigen Ketten, die Gruppen, wie Sulfonamid- und Sulfonsäuregruppen, enthalten, sind in der Technik bekannt und sind als Ionenaustauschharze brauchbar. Diese Harze sind in elektrolytischen Zellen nützlich, wo es auf thermische und chemische Stabilität ankommt, beispielsweise bei der Verwendung als Membran in der Umgebung einer elektrolytischen Chloralkalielektrolyse.

Ein schwerwiegender Nachteil vieler Ionenaustauschmembrane, der ihre Verwendbarkeit begrenzt, ist der, dass sie, wenn sie zerrissen oder durchlöchert wurden, nicht repariert werden konnten. In einem solchen Falle wird die ganze Membran verworfen, da sie in der elektrolytischen Zelle nicht mehr brauchbar ist.

Durch die vorliegende Erfindung wird zumindest die Oberfläche des Polymeren schmelzbar bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen gemacht, indem das fluorierte Polymere mit einem tertiären Amin oder einer quaternären Ammoniumbase oder dem Salz desamins oder der Base behandelt wird. Durch die Behandlung werden die Gruppen des Polymeren chemisch umgewandelt, wodurch die Bearbeitung oder Weiterverarbeitung in der Schmelze ermöglicht werden.

Nach der Bearbeitung oder Weiterverarbeitung durch Wärmeanwendung kann das behandelte Polymere in seine ursprüngliche chemische Form zurückverwandelt werden.

Fluorierte Polymere mit endständigen Sulfonylgruppen, die in Form von $-SO_3H$, eines Salzes davon oder eines Salzes von $-SO_2NH_2$ vorliegen, stellen das Ausgangspolymere dar, das derart behandelt wird, dass die Bearbeitung in der Schmelze ermöglicht wird.

Im hier verwendeten Sinne bezeichnet "fluoriertes Polymeres" ein Polymeres mit einer Fluorkohlenstoffkette als Rückgrat, die Sulfonylgruppen aufweist, welche entweder direkt an eine Fluorkohlenstoff-Hauptkette des Polymeren oder an die an die Hauptkette gebundenen Fluorkohlenstoff-Seitenketten geknüpft sind, wobei entweder die Hauptkette oder eine Seitenkette Äthersauerstoffatome enthalten können.

Der Ausdruck "Salz" wird hier in seiner üblichen Definition gebraucht. Salze der Gruppe $-SO_2NH_2$ können durch die Formel

-3-

$-\text{SO}_2\text{NHX}$ dargestellt werden, in der X repräsentativ für Alkalimetall oder Erdalkalimetall stehen kann. In ähnlicher Weise können Salze der Gruppe $-\text{SO}_3\text{H}$ durch die Formel $-\text{SO}_3\text{Y}$ dargestellt werden, in der Y repräsentativ in ähnlicher Weise für X wie auch für NH_4 stehen kann. Obwohl X für NH_4 stehen kann, ist das Salz im allgemeinen instabil und wird daher gewöhnlich nicht verwendet.

Im hier verwendeten Sinne bedeutet "Bearbeiten in der Schmelze" die Verwendung des Polymeren bei erhöhter Temperatur, bei der das Polymere schmilzt oder so weit erweicht, dass es Fließmerkmale aufweist.

Ein richtiges Aufschmelzen zur vollständigen Verflüssigung des Polymeren oder eines Teils davon ist nicht notwendig. Zur Veranschaulichung sei gesagt, dass erhöhter Druck in Verbindung mit erhöhter Temperatur die Bindung des Polymeren an eine andere Oberfläche und/oder seine physikalische Verformung gestattet.

Das fluorierte Polymere, das in der Schmelze bearbeitet wird, kann als eine Folie vorliegen, da eine wichtige Verwendungsart des Polymeren die als Ionenaustauschmembran in einer elektrolytischen Zelle ist. Es liegt jedoch im Bereich der vorliegenden Offenbarung, fluorierte Polymere ohne Rücksicht auf ihre physikalische Form der Bearbeitung in der Schmelze zu unterziehen.

Die Polymeren mit den Sulfonylgruppen in der Form von $-\text{SO}_3\text{H}$, eines Salzes davon oder eines Salzes von $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ können nicht in der Schmelze bearbeitet werden, weil das Polymere bei erhöhter Temperatur abgebaut wird. Diese Polymeren werden aus polymeren Zwischenprodukten hergestellt, die bei erhöhter Temperatur verformt und stranggepresst werden können, um das Polymere in die gewünscht physikalische Gestalt zu bringen.

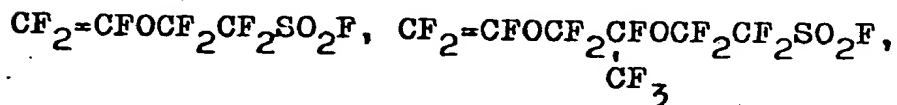
- 3 -

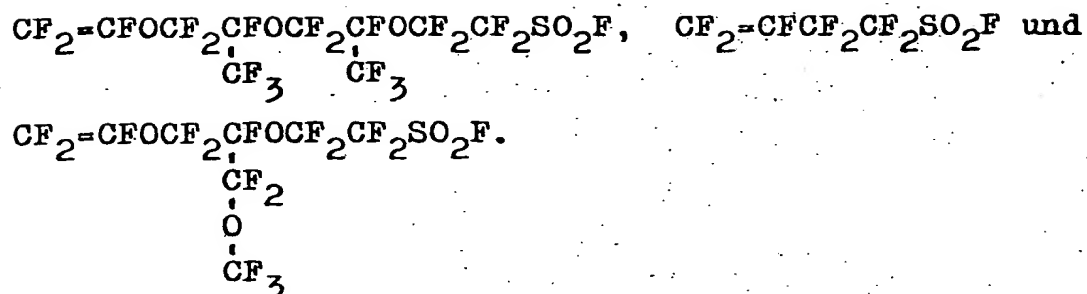
509807/1078

-4-

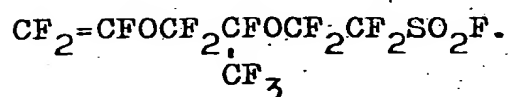
Die polymeren Zwischenprodukte werden aus Monomeren, die fluor-substituierte Vinylverbindungen darstellen, hergestellt. Die Polymeren werden aus mindestens zwei Monomeren hergestellt, von denen mindestens eines aus jeder der beiden unten beschriebenen Gruppen stammt. Die erste Gruppe umfasst fluorier- te Vinylverbindungen, wie Vinylfluorid, Hexafluorpropylen, Vinylidenfluorid, Trifluoräthylen, Chlortrifluoräthylen, Perfluor-(alkylvinyläther), Tetrafluoräthylen und Mischungen daraus.

Die zweite Gruppe ist die der sulfonylhaltigen Monomeren, welche den Vorläufer $-\text{SO}_2\text{F}$ oder $-\text{SO}_2\text{Cl}$ enthalten. Ein Beispiel für ein solches Comonomeres ist $\text{CF}_2=\text{CFSO}_2\text{F}$. Weitere Beispiele können durch die allgemeine Formel $\text{CF}_2=\text{CFR}_f\text{SO}_2\text{F}$ dargestellt werden, in der R_f einen bifunktionellen, perfluorierten Rest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet. Der spezielle chemische Gehalt oder die spezielle chemische Struktur des Restes, welcher die Sulfonylgruppe mit der Mischpolymerenkette verbindet, ist nicht kritisch, und der Rest kann Fluor-, Chlor- oder Wasserstoffatome aufweisen, die an das Kohlenstoffatom gebunden sind, an welches die Sulfonylgruppe geknüpft ist. Wenn die Sulfonylgruppe direkt an die Kette geknüpft ist, so muss an dasjenige Kohlenstoffatom in der Kette, an das sie geknüpft ist, ein Fluoratom gebunden sein. Der R_f -Rest der oben stehenden Formel kann verzweigt oder unverzweigt, d. h. geradkettig, sein und kann eine oder mehrere Ätherbindungen aufweisen. Vorzugsweise ist der Vinylrest in dieser Gruppe von Sulfonylfluoridhaltigen Comonomeren mit der R_f -Gruppe über eine Ätherbindung vereinigt, d. h. das Comonomere entspricht der Formel $\text{CF}_2=\text{CFOR}_f\text{SO}_2\text{F}$. Repräsentativ für solche sulfonylfluoridhaltigen Comonomeren sind





Das bevorzugteste, sulfonylfluoridhaltige Comonomere ist Perfluor-(3,5-dioxa-4-methyl-7-octensulfonylfluorid),



Die sulfonylhaltigen Monomeren sind beispielsweise in den US-PSen 3 282 875, 3 041 317, 3 718 627 und 3 560 568 offenbart.

Die bevorzugten copolymeren Zwischenprodukte sind Perfluor-kohlenstoffverbindungen, obgleich auch andere verwendet werden können, solange als ein Fluoratom vorliegt, das an dasjenige Kohlenstoffatom gebunden ist, das an die Sulfonylgruppe des Polymeren geknüpft ist. Das bevorzugteste Mischpolymere ist ein Mischpolymeres aus Tetrafluoräthylen und Perfluor-(3,6-dioxa-4-methyl-7-octensulfonylfluorid), das 10 bis 60 und vorzugsweise 25 bis 50 Gew.% an dem letzteren enthält.

Das copolymerische Zwischenprodukt wird nach allgemeinen Polymerisationsmethoden, die für Homo- und Copolymerisationen von fluorierten Äthylenen entwickelt worden sind, insbesondere nach denjenigen, die für Tetrafluoräthylen angewandt werden und in der Literatur beschrieben sind, hergestellt. Zu nichtwässrigen Methoden zum Herstellen der erfindungsgemässen Mischpolymeren gehört die in der US-PS 3 041 317 beschriebene Methode, gemäss der die Herstellung durch Polymerisieren einer Mischung aus dem darin vorliegendem Hauptmonomeren, wie Tetrafluoräthylen, und einem fluorierten Äthylen, das

Sulfonylfluorid enthält, in Gegenwart eines freiradikalischen Initiators, vorzugsweise eines Perfluorkohlenstoffperoxids oder einer Azoverbindung, bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 200° C und unter Drücken im Bereich von 1 bis 200 oder darüber Atmosphären erfolgt. Die nicht-wässrige Polymerisation kann, wenn gewünscht, in Gegenwart eines fluorierten Lösungsmittels durchgeführt werden. Geeignete fluorierte Lösungsmittel sind inerte, flüssige, perfluorierte Kohlenwasserstoffe, wie Perfluormethylcyclohexan, Perfluordimethylcyclobutan, Perfluoroctan, Perfluorbenzol und dgl.

Zu wässrigen Methoden zum Herstellen des copolymeren Zwischenprodukts gehören das Inberührungbringen der Monomeren mit einem wässrigen Medium, das einen freiradikalischen Initiator enthält, zur Erzielung einer Aufschlammung von Polymerenteilchen in nicht-wässriger nasser oder körniger Form, wie es in der US-PS 2 393 967 offenbart ist, und das Inberührungbringen der Monomeren mit einem wässrigen Medium, das sowohl einen freiradikalischen Initiator als auch ein telogen-inaktives Dispergierungsmittel enthält, unter Erzielung einer wässrigen, kolloidalen Dispersion von Polymerenteilchen und das Koagulieren der Dispersion, wie es beispielsweise in den US-PSen 2 559 752 und 2 593 583 offenbart ist.

Die als Zwischenprodukt auftretenden Polymeren werden nach herkömmlichen Methoden in die gewünschte physikalische Form, beispielsweise zu Folien, weiterverarbeitet. Zur Veranschaulichung sei angegeben, dass die Folie durch Pressen des fluorierten Polymeren unter Drücken von 17,6 bis 2810 atü (250 to 40,000 psig) oder durch Extrudieren bei erhöhten Temperaturen hergestellt werden kann. Die Dicke der Folien reicht normalerweise von 0,0508 bis 0,508 mm (0.002 to 0.02 inch).

Das Polymere, das direkt als die Ionenaustauschmembran verwendet wird, macht die Umwandlung der Sulfonylgruppen in dem

- 7 -

als Zwischenprodukt auftretenden Polymeren, die in der Form von beispielsweise $-\text{SO}_2\text{F}$ vorliegen, in $-\text{SO}_3\text{H}$, ein Salz davon oder ein Salz von $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ erforderlich. Geeignete Salze liegen als $-\text{SO}_2\text{NHX}$, wobei X ein Alkalimetall oder Erdalkalimetall bedeutet, und $-\text{SO}_3\text{Y}$ vor, wobei Y für NH_4 , ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall steht. Repräsentative Beispiele von X und Y sind Natrium und Kalium.

Die Umwandlung in das Endpolymere kann gemäss der Offenbarung in der US-PS 3 282 875 erfolgen.

Zur Veranschaulichung sei angegeben, dass die Umwandlung der $-\text{SO}_2\text{F}$ -Gruppen in $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ durch Inberührungbringen mit dem wasserfreien Ammoniak erfolgen kann, das in Gasform, flüssiger Form, als eine Mischung mit Luft oder einem anderen Gas, das mit der Sulfonylgruppe oder dem Rest des Polymeren nicht reagiert, oder als Ammoniak in einem Lösungsmittel vorliegen kann, das nicht-wässrig ist und mit dem Polymeren nicht reagiert. Die Umwandlung in die $-\text{SO}_2\text{NHX}$ -Form, bei der X Alkalimetall oder Erdalkalimetall bedeutet, erfolgt durch Inberührungbringen des Polymeren mit dem Hydroxid des Kations des Alkalimetalls oder des Kations des Erdalkalimetalls.

Die Folie aus dem fluorierten Polymeren kann direkt als Membran für den Ionenaustausch verwendet werden, wenn die Sulfonylgruppen als $-\text{SO}_3\text{H}$, ein Salz davon oder ein Salz der Gruppe $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ vorliegen.

Obwohl sich erwiesen hat, dass diese Membran eine ausgedehnte Lebensdauer für den Ionenaustausch in einer elektrolytischen Chloralkalizelle aufweist, kann die Folie während des Gebrauchs Schaden nehmen. So können beispielsweise Risse oder Löcher in der Folie während der Handhabung oder während des Einspannens in der Zelle auftreten. In diesem Falle wurde früher die ganze Membran verworfen, weil sie nicht mehr länger in der Zelle verwendet werden konnte. Die Behandlung des fluorierten Polymeren gemäss der hier gebrachten Offenbarung

macht es nun möglich, dass das Polymere in der Schmelze verarbeitbar wird und dass eine beschädigte Folie repariert und wieder verwendet werden kann.

Das fluorierte Polymere mit den als $-\text{SO}_3\text{H}$, Salz davon oder Salz von $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ vorliegenden Sulfonylgruppen wird mit einem tertiären Amin, einer quaternären Ammoniumbase oder dem Salz des Amins oder der Base behandelt.

Die Art des verwendeten tertiären Amins oder des Salzes des tertiären Amins ist nicht kritisch, obgleich in der Praxis das Amin oder der Aminbestandteil des Salzes ein Molekulargewicht unterhalb 500 haben wird. Niedermolekulare tertiäre Amine oder Salze können verwendet werden, obwohl überlegenere Ergebnisse mit Aminen oder Aminbestandteilen erhalten wurden, deren Molekulargewicht oberhalb 100 lag. Als ein optimales Molekulargewicht wird ein Molekulargewicht der Größenordnung von 120 bis 150 angesehen. Ausserdem weisen bevorzugte tertiäre Amine und deren Salze einen Ionisationsgrad in wässriger Lösung von mehr als 10^{-6} und eine Zersetzungstemperatur oberhalb 250°C auf.

Zu Beispielen von geeigneten tertiären Aminen gehören Alkylamine, wie Trimethylamin, Triäthylamin, Tributylamin, Tripentylamin, wie auch tertiäre Arylamine, wie Tributylamin.

Es wurde gefunden, dass dann, wenn die Sulfonylgruppe des Polymeren in der Form von $-\text{SO}_3\text{Y}$ mit der Bedeutung Y gleich Alkalimetall vorliegt, das tertiäre Amin eine zu schwache Base ist, um die gewünschte Umwandlung des Polymeren zu bewirken. Jedoch ist das tertiäre Aminsaltz geeignet.

In ähnlicher Weise wie bei der Verwendung eines tertiären Amins gilt für das Molekulargewicht der quaternären Ammoniumbase oder deren Salz, die bzw. das zur Behandlung des fluo-

rierten Polymeren verwendet wird, eine praktische obere Grenze von 500, bezogen auf das quaternäre Ammoniumion. Obwohl höhere Molekulargewichte anwendbar sind, wird dann die Diffusion in das Polymere hinein äusserst langsam. Hinzu kommt, dass die hochmolekulare Base oder deren Salz auch dazu neigt, das Polymere zu modifizieren und ein vorherrschender Bestandteil darin zu werden.

Wie bei tertiären Aminen können niedermolekulare quaternäre Ammoniumbasen und Salze verwendet werden. Bessere Ergebnisse unter dem Gesichtspunkt der Bearbeitbarkeit in der Schmelze erhält man jedoch bei Molekulargewichten oberhalb 100 und bevorzugt bei Molekulargewichten oberhalb 150, bezogen auf das quaternäre Ammoniumion.

Beispiele von geeigneten quaternären Ammoniumbasen sind Tetramethylammoniumhydroxid, Tetraäthylammoniumhydroxid, Tetrapropylammoniumhydroxid, Tetrabutylammoniumhydroxid, Tetrapentylammoniumhydroxid, Benzyltrimethylammoniumhydroxid und Dodecylbenzyltrimethylammoniumhydroxid.

Die tertiären Amine, quaternäre Ammoniumbase und Salze davon werden wünschenswerterweise zusammen mit einem Lösungsmittel verwendet. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Methanol und Äthanol, obgleich jedes beliebige Lösungsmittel verwendet werden kann.

Nach der Behandlung und Umwandlung des Polymeren erfolgt die Bearbeitung in der Schmelze. Im Falle einer Membran, die in der Form einer Folie vorliegt, wird der beschädigte Bereich in Übereinstimmung mit der vorliegenden Offenbarung umgewandelt. Zusätzlich wird ein getrennter Abschnitt einer Folie, die repräsentativ dieselbe Zusammensetzung wie die Membran aufweist, in Berührung mit dem beschädigten Teil der Membran gepresst. Durch Anwendung von Hitze allein oder in Verbindung mit Druck findet eine Verbindung der beiden Oberflächen statt.

Die für die Bearbeitung in der Schmelze angewandte Temperatur liegt in der Grössenordnung von mehreren 100° C. Die Folientemperatur ist abhängig vom dem verwendeten, fluorierten Polymeren wie auch dem tertiären Amin, der quaternären Ammoniumbase oder dem Salz, das bzw. die das Polymere umwandelt. Zusätzlich hängt die bei der Bearbeitung in der Schmelze angewandte Temperatur davon ab, ob im Gegensatz zu einem vollständigen Aufschmelzen des Polymeren eine Heissversiegelung erwünscht ist. Temperaturen unterhalb 300° C haben sich als brauchbar erwiesen.

Fakultativ kann bei der Bearbeitung in der Schmelze Druck angewandt werden. Druck ist in solchen Fällen wünschenswert, bei denen eine niedrigere Bearbeitungstemperatur erwünscht ist. Im Falle der Reparatur einer beschädigten Membran unterstützt Druck die Bereitstellung einer befriedigenden Bindung zwischen den beiden getrennten Teilen der umgewandelten Polymerenfolie.

In vielen Fällen, insbesondere, wenn der reparierte Membranbereich im Verhältnis zu dem Folienbereich verhältnismässig klein ist, kann die reparierte Membran ohne weitere Behandlung verwendet werden. Jedoch kann das tertiäre oder quaternäre Ammoniumion, welches einen Teil des Polymeren bildet, wenn gewünscht, nach Ionenaustauschmethoden durch andere Kationen ersetzt werden. Tertiäre Ammoniumionen einschliesslich diejenigen, welche durch thermische Zersetzung von quaternären Ammoniumionen gebildet werden, lassen sich durch starke Basen, wie die Alkalihydroxide leichter verdrängen. In diesem Falle ist, wenn das Molekulargewicht des Amins höher als etwa 120 ist, die Verwendung eines Lösungsmittels, wie von Methanol, angezeigt, um eine Ausfällung des Amins innerhalb der Polymerenphase zu verhindern.

Bei der Verwendung des tertiären Amins, der quaternären Ammoniumbase oder des Salzes des Amins oder der Base kann eine

Ausfällung innerhalb des Polymeren in einigen Fällen nach der Umwandlung in das Ausgangspolymere geduldet werden, beispielsweise nach der Reparatur einer beschädigten Membran, in welcher der reparierte Bereich im Vergleich zu dem gesamten Membranbereich klein ist. Obwohl der reparierte Membranbereich im Minimum weniger wirksam für einen Ionenaustausch als die ihn umgebende Membran sein kann, kann die Membran trotzdem in der Umgebung, für die sie bestimmt ist, Verwendung finden.

Obwohl die vorliegende Erfindung im Zusammenhang mit der Reparatur von Rissen oder Löchern in einer Folie erörtert worden ist, liegt es innerhalb des Bereichs der vorliegenden Offenbarung, sämtliche physikalischen Formen von fluorierten Polymeren, in denen die Sulfonylgruppe, wie oben definiert, vorliegt, in der Schmelze zu verarbeiten.

Zur Veranschaulichung sei erwähnt, dass Schnitzel oder Abfallmaterial mit dem tertiären Amin, der quaternären Base oder deren Salz behandelt werden kann. Danach kann durch Wärmeanwendung das Material zu einer zusammengesetzten Einzelmasse verformt werden, wodurch die Abfälle in eine brauchbare Form umgewandelt werden. Herkömmliche Methoden, wie Strangpressen, sind beim Reformieren des Polymeren anwendbar.

Beispiele

Zur weiteren Veranschaulichung der erfinderischen Aspekte der vorliegenden Erfindung werden die folgenden Beispiele gebracht.

Beispiel 1

Es wurde eine 0,254 mm (ten mil)-Folie aus einem Mischpolymeren aus Tetrafluoräthylen und $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$
 CF_3

(Molverhältnis: 7,5 : 1) hergestellt. Die Sulfonylgruppen des Polymeren in der $-\text{SO}_2\text{F}$ -Form wurden durch 1stündige Behandlung bei 95°C mit einer Lösung von 15 Gew.% Kaliumhydroxid, 30 Gew.% DMSO und 55 Gew.% Wasser in die $-\text{SO}_3\text{K}$ -Form umgewandelt.

Zwei Stücke eines 0,254 mm-Polymeren wurden übernacht in eine 0,1 molare Lösung von Tetrabutylammoniumhydroxid und 0,1 Mol Tetrabutylammoniumchlorid in Methanol eingetaucht; die überschüssige Lösung wurde abgewischt, und die Proben liess man an der Luft trocknen. Die beiden Stücke wurden dann übereinander gelegt und 3 Minuten lang in einer hydraulischen Presse bei 230°C unter einem Druck von 4,533 t je $193,5\text{ cm}^2$ (5 tons force on an area of 30 square inches) gepresst. Es wurde eine gute Bindung erhalten, die Kochen in Wasser aushielt.

Beispiel 2

Die Arbeitsweise des Beispiels 1 wurde in sämtlichen wesentlichen Punkten wiederholt, nur dass eine Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid verwendet wurde. Es trat bei einer Temperatur von 245°C und einem Druck von 4,533 t je $193,5\text{ cm}^2$ keine Bindung auf. Jedoch erfolgte eine Heissversiegelung, wenn die Temperatur auf 280°C erhöht wurde.

Beispiele 3 bis 7

In ähnlicher Weise, wie in den Beispielen 1 und 2 beschrieben, wurden Triäthylamin, Tribenzylamin, Benzyltrimethylammoniumhydroxid und Dodecylbenzyltrimethylammoniumhydroxid getrennt verwendet, und es erfolgte Heissversiegelung bei 240°C .

-13-

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Behandeln eines fluorierten Polymeren, das, bevor es schmilzt, abgebaut wird, und das seitenständige Ketten in der Form von $-SO_3H$, eines Salzes davon oder eines Salzes von $-SO_2NH_2$ enthält, dadurch gekennzeichnet, dass man das genannte Polymere mit einem tertiären Amin, einer quaternären Ammoniumbase oder dem Salz des genannten Amins oder der Base mit der Massgabe in Berührung bringt, dass dann, wenn die genannte seitenständige Kette als $-SO_3Y$, in welcher Formel Y ein Alkalimetall bedeutet, vorliegt, das Salz des tertiären Amins, der quaternären Ammoniumbase oder ein Salz davon verwendet wird und man das in Berührung gebrachte Polymere in der Schmelze bearbeitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das tertiäre Amin, der Aminbestandteil des Salzes oder das quaternäre Ammoniumion ein Molekulargewicht unterhalb 500 aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das genannte Molekulargewicht oberhalb 100 liegt.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das genannte tertiäre Amin oder dessen Salz einen Ionisationsgrad in wässriger Lösung von mehr als 10^{-6} aufweisen.
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das genannte tertiäre Amin oder dessen Salz eine Zersetzungstemperatur oberhalb $250^{\circ}C$ aufweisen.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das genannte tertiäre Amin oder dessen Salz einen Ionisationsgrad in wässriger Lösung von mehr als 10^{-6} aufweisen.

7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die seitenständige Kette in der Form des $-SO_2NH_2$ -Salzes vorliegt.
8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die seitenständige Kette in der Form von $-SO_3H$ oder eines Salzes davon vorliegt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die seitenständige Kette in der Form von $-SO_3Y$ vorliegt, wobei Y ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall bedeutet.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass Y ein Alkalimetall bedeutet.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass Y Natrium bedeutet.
12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass Y Kalium bedeutet.
13. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die genannte Bearbeitung in der Schmelze bei einer Temperatur unterhalb $300^{\circ}C$ erfolgt.
14. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die genannte Bearbeitung in der Schmelze die Vereinigung von zwei in Berührung gebrachten Polymerenabschnitten umfasst.
15. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die genannte Bearbeitung in der Schmelze die Extrusion des in Berührung gebrachten Polymeren umfasst.
16. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass

das in Berührung gebrachte Polymere wieder in das ursprüngliche Ausgangspolymere zurückverwandelt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die genannte Rückverwandlung durch Ionenaustausch erfolgt.
18. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Lösungsmittel für das tertiäre Amin, die quaternäre Ammoniumbase oder das Salz des genanntenamins oder der genannten Base verwendet wird.

- - - - -

